

# ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING DRY TONER

**Patent number:** JP5188632  
**Publication date:** 1993-07-30  
**Inventor:** KURAMOTO SHINICHI; others: 02  
**Applicant:** RICOH CO LTD  
**Classification:**  
- international: G03G9/08  
- european:  
**Application number:** JP19920001482 19920108  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP5188632

**PURPOSE:**To provide an electrostatic charge image developing dry toner available in fixing at low temp., scarcely generating a filming or fusing and having a long life.

**CONSTITUTION:**As a releasing agent, contained in a toner a low molecular wt. polyolefine having 80 deg.-140 deg.C softening point and containing fluorine, meltable mixture of low molecular wt. polyolefine and polytetrafluoroethylene, a condensed polycyclic compound containing fluorine (e.g. fluorinated pitch) is contained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-188632

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/ 08

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-1482

(22)出願日 平成4年(1992)1月8日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 倉本 信一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 川崎 寛治郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 萩原 登茂枝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用乾式トナー

(57)【要約】

【目的】 低温定着が可能で、現像中、フィルミングや融着を起さない、長寿命の静電荷像現像用乾式トナーを提供すること。

【構成】 トナーに含有される離型剤として、軟化点が80～140℃で、かつ、フッ素を含有する低分子量ポリオレフィン、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの熔融混合物、フッ素を含有する縮合多環化合物(例えばフッ素化ピッチ)等を含有する静電荷像現像用乾式トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低軟化点バインダー樹脂、着色剤及び離型剤を主成分とする静電荷像現像用乾式トナーにおいて、離型剤が、軟化点が80℃から140℃で、かつ、フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンであることを特徴とする静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項2】 フッ素含有低分子量ポリオレフィンが、オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項3】 離型剤が、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの熔融混合物であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項4】 離型剤がフッ素を含有する縮合多環化合物であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項5】 フッ素を含有する縮合多環化合物が、フッ素化ピッチであることを特徴とする請求項4記載の静電荷像現像用乾式トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、離型剤を含む静電荷像現像用乾式トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法、静電印刷法、静電記録法等で形成される静電荷像は乾式法の場合、一般にバインダー樹脂及び着色剤を主成分とする乾式トナーで現像後、コピー用紙上に転写、定着される。トナー像の定着法としては種々あるが、熱効率が高いこと及び高速定着が可能であることから熱ローラー定着方式が広く採用されている。このような熱定着方式で高速定着を行う場合、トナーには良好な低温定着性（又は、定着下限温度が低いこと）が要求される。また、このためにバインダー樹脂としては低軟化点樹脂を含有させると、定着時にトナー像の一部が熱ローラーの表面に付着し、これがコピー用紙上に転移して地汚れを起こす、いわゆるオフセット現象やコピー用紙が熱ローラー表面に付着して巻き付く、いわゆる巻き付き現象（特に熱ローラー温度が低い時に多い。）が発生しやすくなる。そこでこれらの現象を防止する手段として特開昭51-143333号、同57-148752号、同58-97056号、同60-247250号等では離型剤として固形シリコンワニス、高級脂肪酸、高級アルコール各種ワックス等を添加することが提案されているが、いずれも良好な低温定着性を維持しながら、十分な耐オフセット性及び耐巻き付き性を示すものは知られていない。具体的には従来の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックスは耐オフセット性は良好であるが、低温定着性が十分でなく、カルナウバワックス、キャン

デリラワックス等の植物性ワックスは耐オフセット性及び低温定着性は良好であるが、耐巻き付き性が十分ではなく、また固形シリコンワニス、固形シリコンオイル、アミドワックス、高級脂肪酸、高級アルコール及びモンタンワックスは低温定着性は良好であるが、耐オフセット性及び耐巻き付き性が十分ではない。しかも、従来の離型剤はバインダー樹脂への分散性が悪いため、現像中、離型剤がトナーから遊離して感光体や現像スリーブに付着する。いわゆるフィルミングが多く、長期に亘って安定して良質の画像を形成することは困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は定着時、オフセット現象や熱ローラーへの巻き付き現象を発生することなく、低温定着が可能な上、現像中、フィルミングが少なく、トナー搬送部材、トナー層厚規制部材、トナー補給補助部材等へのトナーの融着を起こさず、従って長期に亘って安定して高品質の画像が形成できる高速定着に好適な長寿命静電荷像現像用乾式トナーを提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の構成は、特許請求の範囲に記載のとおり静電荷像現像用乾式トナーである。その構成を要約すると、本発明の乾式トナーは低軟化点バインダー樹脂、着色剤及び離型剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、離型剤としてフッ素処理された低分子量ポリオレフィンもしくはオレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの熔融混合物、フッ素を含有する縮合多環化合物（例えばフッ素化ピッチ）を用いたことを特徴とするものである。

30

【0005】フッ素処理された低分子量ポリオレフィンは、低分子量ポリオレフィンとフッ素ガスとの反応を用いる方法や、低分子量ポリオレフィンと $\text{C}_2\text{F}_4$ や $\text{KC}_2\text{F}_5$ などの金属フッ化物による反応を用いる方法で製造される。またオレフィンとテトラフルオロエチレンの共重合体は商品としてはMICRO POWDERS, INC. 製のPolyfluo 120 (mp 107-110℃)、Polyfluo 150 (mp 113-116℃)、Polyfluo 190 (mp 121-132℃)、Polyfluo 200 (mp 124-126℃)、Polyfluo 302 (mp 121-132℃)、Polyfluo 373 (mp 124-127℃)、Polyfluo 400 (mp 121-132℃)、Polyfluo 523XF (mp 113-117℃)、Polyfluo 540 (mp 121-132℃)などが知られている。また、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンの熔融混合物は、商品としてMICRO POWDERS, INC. 製のPolysilk 14 (mp 96

40

50

-118℃)、Polysilk 750 (mp 96-109℃)、Polysilk 600 (mp 96-109℃)などが知られている。

【0006】前記フッ素化ピッチは原料ピッチをフッ素ガス雰囲気中に置くことにより得ることができる。フッ素化ピッチの軟化点は原料ピッチの種類と反応温度で制御される。反応温度が高いとフッ素の付加反応と同時に開環反応が起きるため軟化点が低下するものと思われる。また、フッ素化ピッチを空気中もしくは不活性ガス中250～600℃で加熱、熱分解して軟化点を低下させることもできる。ここで、原材料ピッチとは、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタールなどの重質油からさらに低沸点成分を除去したもの、もしくはさらに水素添加や熱処理を施したもので、具体的には、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、水素化メソフェーズピッチ、メソカーボンマイクロビーズなどがあげられる。

【0007】次に本発明のトナーに用いられる他の材料について説明する。

【0008】まず、バインダー樹脂としては、種々の低軟化点熱可塑性樹脂が用いられる。その具体例としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルニトリル；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素類及びそのハロゲン化物、クロロブレンなどのハロゲン系不飽和炭化水素類などの単量体による重合体あるいは、これら単量体を2種以上組合せて得られる共重合体、及びこれらの混合物、あるいは、例えばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル縮合系樹脂あるいはこれらと前記ビニル系樹脂\*40

ポリエステル樹脂(数平均分子量Mn=5000, 重量平均分

子量Mw=55000, ガラス転移点Tg=62℃) 95部

Polyfluo 150 (MICRO POWDERS, INC. 製) 5部

カーボンブラック(三菱カーボン社製#44) 8部

含クロムモノアゾ染料(黒色、保土ケ谷化学社製TRH) 2部

よりなる組成の混合物をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2本ロールで70～90℃の温度で約40分間加熱熔融、混練し、室温まで冷却した。得られた混練物を粉碎、分給して粒径5～10 $\mu$ mのトナーを得た。

\*との混合物を挙げることができる。このうち、高分子量成分と低分子量成分とを含有し、その数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比Mw/Mn値が3.5以上のスチレン系樹脂やポリエステル樹脂は良好な定着性と共にそれ自体、非巻き付き性を有する点で好ましいものである。着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンブラックSM、ファースト・イエローG、ベンジジン・イエロー、ピグメント・イエロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFR、ピグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン・ファーストイエローCGC、カヤセットY963、カヤセットYG、スミプラストイエローGG、ザボンファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、スミプラストオレンジG、オラゾール・ブラウンB、ザボンファーストスカーレットCG、アイゼンスピロン・レッド・BEH、オイルピンクOPなどがある。これら、着色剤の使用量はバインダー樹脂に対し通常、1～30wt%、好ましくは3～20wt%程度である。

【0009】本発明のトナーには磁性トナーとして用いるために磁性体を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末やマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末がある。これら磁性粉の含有量は通常、トナー重量の15～70重量%である。更に、本発明のトナーには流動性改善等のため、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の微粉末を含有させることができる。本発明のトナーを2成分現像剤として用いる場合は、鉄粉、ガラスビーズ等のキャリア又は、これに樹脂をコートしたキャリアと混合する。

【0010】

【実施例】以下に本発明を実施例によって説明する。尚、部は全て重量部である。

【0011】実施例I-1

【0012】本トナー100部に対して、コロイダルシリカ0.3部を添加してトナーとした。このトナーを図1に示すような現像装置にて画像出しを行い、定着温度130℃のテフロンローラーで定着を行ったところ良好

5

な画像が得られその画像は、初期は勿論、10万枚プリント後も良質の画像が形成された。また、35℃、90%RH、10℃、15%RHという高温高湿、低温低湿、環境下でも常湿環境下のもとでの複写と同様の\*

スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体 (Mn=12000, Mw=420000, ガラス転移点T<sub>g</sub>=55℃) 95部  
Polyfluo 150 (MICRO POWDERS, INC. 製) 5部  
銅フタロシアニン 3部  
サリチル酸亜鉛塩染料 (白色、オリエント化学社製 ポントロン E-84) 3部

よりなる組成の混合物を用いて実施例1と同様にして粒径5~10μmのトナーを得た。このトナーを図1に示すような現像装置にて画像出し及び、定着温度125℃のテフロンローラーで定着を行ったところ良好な画像が※

ポリエステル樹脂 (数平均分子量Mn=5000, 重量平均分子量Mw=55000, ガラス転移点T<sub>g</sub>=62℃) 95部  
161P (三洋化成製) をC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>でフッ素処理したフッ素処理低分子量ポリエチレン (軟化点約115℃) 5部  
カーボンブラック (三菱カーボン社製 #44) 8部  
サリチル酸亜鉛塩染料 (白色、オリエント化学社製 ポントロン E-84) 3部

よりなる組成の混合物を用いて実施例1と同様にして粒径5~10μmのトナーを得た。このトナーを図1に示すような現像装置にて画像出し及び、定着温度125℃のテフロンローラーで定着を行ったところ良好な画像が得られ、その画像は、10万枚プリント後も変わらなかった。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキングは生じなかった。

#### 【0014】比較例I-1

Polyfluo 150 (MICRO POWDER S, INC. 製) の代わりに、低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業社製660P) を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを得た。トナー100部に対して、コロイダルシリカ0.3部を添加してトナーとした。このトナーを図1に示すような現像装置にて、先端にべた部のある画像で出しを行ったところ定着温度125℃では、ローラー巻き付きが生じた。

#### 【0015】比較例I-2

Polyfluo 150 (MICRO POWDER S, INC. 製) の代わりに、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (旭硝子社製アフロスコP) を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを得た。トナー100部に対して、コロイダルシリカ0.3部を添加してトナーとした。このトナーを図1に示すような現像装置にて、先端にべた部のある画像で出しを行ったところ、ローラー巻き付きが生じた。

#### 【0016】比較例I-3

Polyfluo 150 (MICRO POWDER S, INC. 製) の代わりに、固形パラフィン (関東化

6

\*画像が得られ感光体へのフィルミングも認められなかった。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキングは生じなかった。

#### 実施例I-2

※得られ、その画像は、10万枚プリント後も変わらなかった。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキングは生じなかった。

#### 【0013】実施例I-3

学) をC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>でフッ素処理したフッ素処理低分子量ポリエチレン (軟化点約70℃) を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを得た。トナー100部に対して、コロイダルシリカ0.3部を添加してトナーとした。このトナーを、50℃で1日保存しておく、ブロッキングを生じた。

【0017】次に、離型剤としてフッ素化ピッチを用いた実施例を示す。

#### 【0018】製造例1

コールタールを400℃で熱処理、精製してメソカーボンマイクロビーズを得た。得られたメソカーボンマイクロビーズをオートクレーブに入れ、120℃にしてフッ素ガスを導入し5日間反応させ、さらに窒素雰囲気中300℃で熱分解し、軟化点97℃のフッ素化ピッチを得た。

#### 【0019】製造例2

コールタールを400℃で熱処理、精製してメソカーボンマイクロビーズを得た。得られたメソカーボンマイクロビーズをオートクレーブに入れ、120℃にしてフッ素ガスを導入し5日間反応させ、さらに窒素雰囲気中300℃で熱分解し、軟化点115℃のフッ素化ピッチを得た。

#### 【0020】実施例II-1

実施例1のPolyfluo 150の代りに同量のフッ素化ピッチ (上記製造例1) を用いた以外は実施例I-1と同じ組成の混合物を用い、同じ条件でトナーを作製し、試験をした結果、実施例I-1と同じ結果が得られた。

7

## 【0021】実施例II-2

実施例I-1のPolyfluoro 150の代りに同量のフッ素化ピッチ（上記製造例2）を用いた以外は実施例I-2と同じ組成の混合物を用い、同じ条件でトナーを作製し、試験をした結果、実施例I-2と同じ結果が得られた。

## 【0022】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の乾式トナーは、軟化点が80℃から140℃でありフッ素元素を含有する低分子量ポリオレフィンやフッ素含有縮合多環化合物を含有しているため、十分な耐オフセット性、耐巻き付き性を有し、低温定着、従って高速定着が可能であり、離型剤のバインダーへの分散性が良く、感光体や現像スリーブへのトナーのフィルミングが少なく、長

8

期間に亘って安定した高品質の画像を形成できる等の利点を有している。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーを用いるのに適当な現像装置を説明するための模式図である。

## 【符号の説明】

- 1 静電潜像担持体
- 2 トナー搬送部材
- 3 弾性ブレード
- 4 スポンジローラ
- 5 攪拌羽根
- 6 トナー
- 7 トナータンク

【図1】

